

(4)

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-328470
(43)Date of publication of application : 15.11.2002

(51)Int.Cl.

G03F 7/028
G03F 7/004

(21)Application number : 2001-133811
(22)Date of filing : 01.05.2001

(71)Applicant : TOKYO OHKA KOGYO CO LTD
(72)Inventor : OSHIO KIMITOKU
INOUE TOMOYUKI
FUSHIDA HITOSHI
OBITANI HIROYUKI

(54) PHOTSENSITIVE INSULATING PASTE COMPOSITION AND PHOTSENSITIVE FILM USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a photosensitive insulating paste composition developable with an alkali developing solution or water, having high sensitivity and capable of forming a high-precision pattern of a large film thickness and to provide a photosensitive film using the composition.

SOLUTION: In the photosensitive insulating paste composition containing an organic component and an inorganic powder, the organic component comprises (i) a water-soluble cellulose derivative, (ii) a photopolymerizable monomer, (iii) an acrylic resin having hydroxyl groups and (iv) a photopolymerization initiator.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

17.06.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-328470

(P2002-328470A)

(43) 公開日 平成14年11月15日 (2002. 11. 15)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-コード (参考)
G 0 3 F 7/028		G 0 3 F 7/028	2 H 0 2 5
7/004	5 0 1	7/004	5 0 1
	5 1 2		5 1 2

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2001-133811(P2001-133811)

(22) 出願日 平成13年5月1日 (2001. 5. 1)

(71) 出願人 000220239

東京応化工業株式会社

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地

(72) 発明者 押尾 公徳

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東

京応化工業株式会社内

(72) 発明者 井上 朋之

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東

京応化工業株式会社内

(74) 代理人 100101960

弁理士 服部 平八

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 感光性絶縁ペースト組成物及びそれを用いた感光性フィルム

(57) 【要約】

【課題】 アルカリ現像液又は水で現像でき、しかも高感度で膜厚が厚く、精度の高いパターンが形成できる感光性絶縁ペースト組成物及びそれを用いた型感光性フィルムを提供すること。

【解決手段】 有機成分と無機粉末とを含有する感光性絶縁ペースト組成物において、前記有機成分が

(i) 水溶性セルロース誘導体、

(i i) 光重合性単量体

(i i i) ヒドロキシル基を有するアクリル系樹脂

(i v) 光重合開始剤

からなることを特徴とする感光性絶縁ペースト組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】有機成分と無機粉末とを含有する感光性絶縁ペースト組成物において、前記有機成分が

- (i) 水溶性セルロース誘導体、
- (i i) 光重合性単量体
- (i i i) ヒドロキシル基を有するアクリル系樹脂
- (i v) 光重合開始剤

からなることを特徴とする感光性絶縁ペースト組成物。

【請求項2】無機粉末がガラス粉末であることを特徴とする請求項1に記載の感光性絶縁ペースト組成物。

【請求項3】有機成分中の水溶性セルロース誘導体と光重合性単量体の総和100重量部に対し、水溶性セルロース誘導体が10～50重量部、光重合性単量体が90～50重量部であることを特徴とする請求項1に記載の感光性絶縁ペースト組成物。

【請求項4】有機成分中の水溶性セルロース誘導体とヒドロキシル基を有するアクリル系樹脂の総和100重量部に対し、水溶性セルロース誘導体が50～90重量部、ヒドロキシル基を有するアクリル系樹脂が50～100重量部であることを特徴とする請求項1に記載の感光性絶縁ペースト組成物。

【請求項5】有機成分と無機粉末の総和100重量部に対し、有機成分が10～35重量部、無機粉末が90～65重量部であることを特徴とする請求項1に記載の感光性絶縁ペースト組成物。

【請求項6】請求項1乃至5に記載の感光性絶縁ペースト組成物の層が支持フィルム上に形成された感光性フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、感光性絶縁ペースト組成物及びそれを用いた感光性フィルムに関し、さらに詳しくは、高感度で膜厚が厚くても精度の高いパターンが形成できる有機成分と無機粉末とを含有する感光性絶縁ペースト組成物及びそれを用いた感光性フィルムに関する。

【従来技術】

【0002】従来、厚膜多層回路や各種ディスプレイパネルの部材の作成に、無機粒子含有の光硬化絶縁性ペーストを基板上にスクリーン印刷してパターンを形成するスクリーン印刷法や、光硬化絶縁性ペースト組成物を基板上に塗布したのち、フォトマスクを介して紫外線などの活性光線を照射し、現像して基板上にパターンを形成するフォトリソグラフィ法等が用いられてきた。特にプラズマディスプレイパネル（以下PDPという）は、構造が比較的簡単で大型化が容易な上に、自発光型で表示品位が高く、かつカラー表示も可能なことから大いに注目を集め、その大型化、高精密化が求められ多数の提案がなされている。前記PDPは、対向配置された基板の表面に絶縁材料からなる隔壁が設けられ多数の表示セ

ルに区画され、そのセル内に蛍光体が保持され、プラズマ放電による紫外線の作用で発光し各セルを表示単位とする装置である。そして、前記基板やセル内にはプラズマを発生させるための電極、抵抗体、誘電体等が設けられている。このPDPを高精密化するにはそれを構成する隔壁、電極、抵抗体、誘電体、蛍光体、カラフィルター、ブラックマトリックス（以下隔壁等という）を高精密に作成する必要がある、そのために隔壁等を作成するためのパターンをより高精度に形成することが望まれる。従来のスクリーン印刷法では、ペースト組成物を多層に印刷することから、パターンの位置精度が悪く、高精度の隔壁等が形成できない欠点があった。また、フォトリソグラフィ法でも、隔壁等を形成する膜形成材料層が厚いことから深さ方向に対する感度が不十分で、高精度のパターンが形成ができない上に、現像液がトリクロロエタンなどの高価な有機溶剤が用いられ、製造コストを高いものにした。さらに、環境汚染や人体に悪影響を及ぼすなどの問題もあった。この有機溶剤による現像の欠点を解決する絶縁ペースト組成物として、特開昭63-265238号公報ではメチルセルロースなどの水溶性セルロース、光重合性単量体、光重合開始剤及び無機粉末を含有する水現像型光硬化性絶縁ペースト組成物が提案されている。しかし、この水現像型光硬化性絶縁ペースト組成物は耐現像性が十分でない上に、パターンがスクリーン印刷法で形成されることから、画像部の溶出や画像部の位置のズレなどが生じ、高精度の隔壁等を作成するには十分といえなかった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】こうした現状に鑑み、本発明者等は鋭意研究を重ねた結果、感光性絶縁ペースト組成物を水溶性セルロース誘導体、光重合性単量体、ヒドロキシル基を有するアクリル系樹脂、光重合開始剤及び無機粉末を含有する感光性絶縁ペースト組成物とすることで、アルカリ現像液又は水で容易に現像ができ、有機溶剤による環境問題や人体への悪影響がなく、かつ高感度で、膜厚の厚い感光性絶縁ペースト組成物層が形成でき、高精度の隔壁等や膜厚多層回路が作成できることを見出して、本発明を完成したものである。すなわち、

【0004】本発明は、アルカリ現像液又は水で現像でき、しかも高感度で膜厚の厚い膜形成材料層が形成でき、精度の高いパターンが作成できる感光性絶縁ペースト組成物を提供することを目的とする。

【0005】また、本発明は、上記感光性絶縁ペースト組成物を用いた感光性フィルムを提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成する本発明は、有機成分と無機粉末とを含有する感光性絶縁ペースト組成物において、前記有機成分が

- (i) 水性セルロース誘導体、
- (i i) 光重合性単量体
- (i i i) ヒドロキシル基を有するアクリル系樹脂
- (i v) 光重合開始剤

からなることを特徴とする感光性絶縁ペースト組成物及びそれを用いた感光性フィルムに係る。

【0007】以下に、本発明を詳細に説明する。本発明の感光性絶縁ペースト組成物は、上述のとおり水性セルロース誘導体をバインダー樹脂として含有することから、従来のアクリル系樹脂を含有する感光性絶縁ペースト組成物より紫外線、エキシマレーザー、X線、電子線などの活性光線の透過率が高く、精度の高いパターンが形成できる。

【0008】上記水性セルロース誘導体としては、公知のものが使用でき特に限定されないが、例えば、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシエチルメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、エチルヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルエチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース等が挙げられる。これらは単独、または2種類以上を混合して用いてもよい。

【0009】また、光重合性単量体としては、公知の光重合性単量体でよく特に限定されないが、例えばエチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、トリメチロールエタントリメタクリレート、ペンタエリトリールジアクリレート、ペンタエリトリールジメタクリレート、ペンタエリトリールトリメタクリレート、ペンタエリトリールテトラアクリレート、ペンタエリトリールテトラメタクリレート、ジペンタエリトリールテトラアクリレート、ジペンタエリトリールペンタメタクリレート、ジペンタエリトリールヘキサアクリレート、ジペンタエリトリールヘキサメタクリレート、グリセロールアクリレート、グリセロールメタクリレート、カルドエポキシジアクリレート、これら例示化合物の(メタ)アクリレートをフマレートに代えたフマル酸エステル、イタコネートに代えたイタコン酸エステル、マレエートに代えたマレイン酸エステルなどが挙げられる。

【0010】さらに、ヒドロキシル基を有するアクリル樹脂としては、ヒドロキシル基を有するモノマーを主要な共重合性モノマーとし、さらに必要に応じてそれらと共重合可能な他のモノマーを重合して得た共重合体が挙げられる。前記ヒドロキシル基を有するモノマーとして

は、アクリル酸又はメタクリル酸と炭素数1~20のモノアルコールとのモノエステル化物が好適であり、例えばヒドロキシメチルアクリレート、ヒドロキシメチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、3-ヒドロキシプロピルアクリレート、3-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-ヒドロキシブチルアクリレート、2-ヒドロキシブチルメタクリレート、3-ヒドロキシブチルアクリレート、3-ヒドロキシブチルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレートなどを挙げることができ、また、アクリル酸又はメタクリル酸と炭素数1~10のグリコールとのモノエステル化物やグリセロールアクリレート、グリセロールメタクリレート、ジペンタエリトリールモノアクリレート、ジペンタエリトリールモノメタクリレート、 ϵ -カプロラクトン変性ヒドロキシルエチルアクリレート、 ϵ -カプロラクトン変性ヒドロキシルエチルメタクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレートなどのエポキシエステル化合物を挙げることができる。

【0011】上記ヒドロキシル基を有するモノマーと共重合可能な他のモノマーとしては、例えばアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、シトラコン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸などの α 、 β -不飽和カルボン酸、及びこれらの無水物またはハーフエステル化物、メチルアクリレート、エチルアクリレート、*n*-プロピルアクリレート、イソプロピルアクリレート、*n*-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、*sec*-ブチルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ステアシルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、*n*-プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、*sec*-プロピルメタクリレート、*n*-ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、*sec*-ブチルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、ステアシルメタクリレート、2, 2, 2-トリフルオロメチルアクリレート、2, 2, 2-トリフルオロメチルメタクリレートなどの α 、 β -不飽和カルボン酸エステル、スチレン、 α -メチルスチレン、*p*-ビニルトルエンなどのスチレン類などが好ましく挙げられる。また、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド、酢酸ビニル、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレートなども用いることができる。これらは、単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0012】本発明の感光性絶縁ペースト組成物は、上記ヒドロキシル基を有するアクリル系樹脂を含有すること、耐現像性が向上し、精度の高い画像が形成でき

る。

【0013】本発明の感光性絶縁ペースト組成物中の水溶性セルロース誘導体と光重合性単量体との比率は2つの成分の総和100重量部に対し、水溶性セルロース誘導体が10～50重量部、光重合性単量体が90～50重量部、好ましくは水溶性セルロース誘導体が20～40重量部、光重合性単量体が80～60重量部、さらに好ましくは水溶性セルロース誘導体が25～35重量部、光重合性単量体が75～65重量部の範囲がよい。各成分が前記範囲未満又は前記範囲を超える場合には必要なパターンの形成精度が得られない上に、活性光線の透過性が低下し好ましくない。例えば、光重合性単量体が50重量部未満の場合、光重合不足となり現像時に画像部が溶出し、画像形成ができない。また、光重合性単量体が90重量部を超える場合には微細な画像の解像性が低下する。

【0014】また、水溶性セルロース誘導体とヒドロキシル基を有するアクリル樹脂の比率は2つの成分の総和100重量部に対し、水溶性セルロース誘導体が50～90重量部、ヒドロキシル基を有するアクリル樹脂が50～10重量部、好ましくは水溶性セルロース誘導体が60～80重量部、ヒドロキシル基を有するアクリル樹脂が40～20重量部、さらに好ましくは水溶性セルロース誘導体が60～70重量部、ヒドロキシル基を有するアクリル樹脂が40～30重量部の範囲がよい。各成分が前記範囲未満又は前記範囲を超えると必要なパターンの形成精度が得られない上に、活性光線の透過性が低下することになる。例えば、ヒドロキシル基を有するアクリル樹脂が10重量部未満の場合、現像耐性が低下し、画像形成ができず、50重量部を超えると現像性が低下し、現像残渣が発生する。

【0015】光重合開始剤としては、一般に知られているものを用いることができ、例えばベンゾフェノン類、ベンゾイン類、ベンゾインアルキルエーテル類、アセトフェノン類、アミノアセトフェノン類、ベンジル類、ベンゾインアルキルエーテル類、ベンジルアルキルケタール類、アントラキノン類、ケタール類、チオキサントン類等が挙げられる。具体的な例として2, 4-ビスートリクロロメチル-6-(3-プロモ-4-メトキシ)フェニル-s-トリアジン、2, 4-ビスートリクロロメチル-6-(2-プロモ-4-メトキシ)フェニル-s-トリアジン、2, 4-ビスートリクロロメチル-6-(3-プロモ-4-メトキシ)スチリルフェニル-s-トリアジン、2, 4-ビスートリクロロメチル-6-(2-プロモ-4-メトキシ)スチリルフェニル-s-トリアジン、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、1-[4-(2-ヒドロキエトキシ)フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン、2, 4-ジエチルチオキサントン、2, 4-ジメチルチオキサントン、2-クロロチ

オキサントン、1-クロロ-4-プロポキシチオキサントン、3, 3-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノン、ベンゾフェノン、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、1-(4-ドデシルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、4-ベンゾイル-4'-メチルジメチルスルフィド、4-ジメチルアミノ安息香酸、4-ジメチルアミノ安息香酸メチル、4-ジメチルアミノ安息香酸エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸ブチル、4-ジメチルアミノ安息香酸-2-エチルヘキシル、4-ジメチルアミノ安息香酸-2-イソアミル、2, 2-ジエトキシアセトフェノン、ベンジルジメチルケタール、ベンジル-β-メトキシエチルアセタール、1-フェニル-1, 2-プロパンジオン-2-(o-エトキシカルボニル)オキシム、o-ベンゾイル安息香酸メチル、ビス(4-ジメチルアミノフェニル)ケトン、4, 4'-ビスジエチルアミノベンゾフェノン、ベンジル、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾイン-n-ブチルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、p-ジメチルアミノアセトフェノン、p-tert-ブチルトリクロロアセトフェノン、p-tert-ブチルジクロロアセトフェノン、チオキサントン、2-メチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、ジベンゾスベロン、α, α-ジクロロ-4-フェノキシアセトフェノン、ベンチル-4-ジメチルアミノベンゾエート、2-(o-クロロフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾリニル二量体などを挙げることができる。これらは単独でもまたは2種以上を組合せても使用できる。

【0016】上記光重合開始剤は、水溶性セルロース誘導体と光重合性単量体の総和100重量部に対し、0.1～10重量部の範囲、より好ましくは0.2～5重量部の範囲が好適に用いられる。光重合開始剤が0.1重量部未満の場合、硬化性が低下する。また、光重合開始剤が10重量部を超える場合、開始剤の吸収による底部硬化不良が見られる。

【0017】上記に加えて、本発明の感光性絶縁ペースト組成物は、必要に応じて、紫外線吸収剤、増感剤、増感助剤、重合禁止剤、可塑剤、増粘剤、有機溶媒、分散剤、消泡剤、有機あるいは無機の沈殿防止剤などの添加剤成分を加えることができる。

【0018】上記増感剤は、感度を向上させるために添加されるが、その具体例としては、2, 4-ジエチルチオキサントン、イソプロピルチオキサントン、2, 3-ビス(4-ジエチルアミノベンザル)シクロペンタノン、2, 6-ビス(4-ジメチルアミノベンザル)シクロヘキサノン、2, 6-ビス(4-ジメチルアミノベンザル)-4-メチルシクロヘキサノン、ミヒラーケトン、4, 4-ビス(ジエチルアミノ)-o-ベンゾフェノ

ン、4、4-ビス(ジメチルアミノ)カルコン、4、4-ビス(ジエチルアミノ)カルコン、p-ジメチルアミノシンナミリデンインダノン、p-ジメチルアミノベンジリデンインダノン、2-(p-ジメチルアミノフェニルビニレン)-イソナフトチアゾール、1、3-ビス(4-ジメチルアミノベンザル)アセトン、1、3-カルボニル-ビス(4-ジエチルアミノベンザル)アセトン、3、3-カルボニル-ビス(7-ジエチルアミノクマリン)、N-フェニル-N-エチルエタノールアミン、N-フェニルエタノールアミン、N-トリルジエタノールアミン、N-フェニルエタノールアミン、ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、ジエチルアミノ安息香酸イソアミル、3-フェニル-5-ベンゾイルチオテトラゾール、1-フェニル-5-エトキシカルボニルチオテトラゾールなどが挙げられ、それらを1種または2種以上使用することができる。

【0019】また、重合禁止剤は保存時の熱安定性を向上させるため添加されるが、その具体的な例としては、ヒドロキノン、ヒドロキノンのモノエステル化物、N-ニトロソジフェニルアミン、フェノチアジン、p-tert-ブチルカテコール、N-フェニルナフチルアミン、2、6-ジ-tert-ブチル-p-メチルフェノール、クロラニール、ピロガロールなどが挙げられる。

【0020】さらに、基板への追従性向上のための可塑剤としては、具体的にジブチルフタレート(DBP)、ジオクチルフタレート(DOP)、ポリエチレングリコール、グリセリン、酒石酸ジブチルなどが挙げられる。

【0021】消泡剤の具体的な例としては、ポリエチレングリコール(分子量400~800)などのアルキレングリコール系、シリコン系、高級アルコール系の消泡剤などが挙げられ、ペーストあるいは、フィルム中の気泡を減少させ、焼成後の空孔を減少させることができる。

【0022】本発明の感光性絶縁ペースト組成物が含有する無機粉末としては、露光光源に対して必要な透明性を満たすものであれば特に限定はないが、例えばガラス、セラミックス(コーディライト等)、金属等を挙げることができる。具体的には、 $PbO-SiO_2$ 系、 $PbO-B_2O_3-SiO_2$ 系、 $ZnO-SiO_2$ 系、 $ZnO-B_2O_3-SiO_2$ 系、 $BiO-SiO_2$ 系、 $BiO-B_2O_3-SiO_2$ 系のホウ珪酸鉛ガラス、ホウ珪酸亜鉛ガラス、ホウ珪酸ビスマスガラス等のガラス粉末や、酸化コバルト、酸化鉄、酸化クロム、酸化ニッケル、酸化銅、酸化マンガン、酸化ネオジウム、酸化バナジウム、酸化セリウムチバークイエロー、酸化カドミウム、酸化ルテニウム、シリカ、マグネシア、スピネルなどNa、K、Mg、Ca、Ba、Ti、Zr、Al等の各酸化物、 $ZnO:Zn$ 、 $Zn_3(PO_4)_2:Mn$ 、 $Y_2SiO_5:Ce$ 、 $CaWO_4:Pb$ 、 $BaMgAl_{14}O_{23}:Eu$ 、 $ZnS:(Ag, Cd)$ 、 $Y_2O_3:Eu$ 、 Y_2Si

$O_5:Eu$ 、 $Y_3Al_5O_{12}:Eu$ 、 $YBO_3:Eu$ 、 $(Y, Gd)BO_3:Eu$ 、 $GdBO_3:Eu$ 、 $ScBO_3:Eu$ 、 $LuBO_3:Eu$ 、 $Zn_2SiO_4:Mn$ 、 $BaAl_{12}O_{19}:Mn$ 、 $SrAl_{13}O_{19}:Mn$ 、 $CaAl_{12}O_{19}:Mn$ 、 $YBO_3:Tb$ 、 $BaMgAl_{14}O_{23}:Mn$ 、 $LuBO_3:Tb$ 、 $GdBO_3:Tb$ 、 $ScBO_3:Tb$ 、 $Sr_6Si_3O_3Cl_4:Eu$ 、 $ZnS:(Cu, Al)$ 、 $ZnS:Ag$ 、 $Y_2O_2S:Eu$ 、 $ZnS:Zn$ 、 $(Y, Cd)BO_3:Eu$ 、 $BaMgAl_{12}O_{23}:Eu$ 等の蛍光体粉末、鉄、ニッケル、パラジウム、タングステン、銅、アルミニウム、銀、金、白金等の金属粉末等が挙げられる。特にガラス、セラミックス等が透明性に優れるため好ましい。中でもガラス粉末(ガラスフリット)を用いた場合に最も顕著な効果が現れる。前記無機粉末が酸化ケイ素、酸化アルミニウムまたは酸化チタンを含有すると濁りが生じ、光線透過率が低下するので、それらの成分を含まないのが望ましい。

【0023】上記無機粉末の粒子径は、作製するパターンの形状によるが、平均粒径が $1\sim 10\mu m$ 、より好ましくは $2\sim 8\mu m$ が好適に用いられる。平均粒径が $10\mu m$ を超えると、高精度のパターン形成時に表面凹凸が生じるため好ましくなく、平均粒径が $1\mu m$ 未満では焼成時に微細な空洞が形成され絶縁不良発生の原因となり好ましくない。前記無機粉末の形状としては、球状、ブロック状、フレーク状、デンドライト状が挙げられ、その単独又は2種類以上を組み合わせて用いることができる。

【0024】無機粉末には黒色以外に、赤、青、緑等に発色する無機顔料を含有することができる。前記顔料を含有する感光性絶縁ペースト組成物を用いることで、各色のパターンが形成でき、プラズマディスプレイパネルのカラーフィルターなどの作成に好適である。また、無機粉末は物性値の異なる微粒子の混合物であってもよい。特に、熱軟化点の異なるガラス粉末やセラミックス粉末を用いることによって、焼成時の収縮率を抑制することができる。この無機粉末は、隔壁等の特性に応じて形状、物性値の組合等を変えて配合するのがよい。

【0025】上述のように無機粉末は、平均粒径が $1\sim 10\mu m$ と $10\mu m$ 以下の粒径であることから、その2次凝集を防止するため、また分散性を向上させるため、無機粉末の性質を損なわない範囲で有機酸、無機酸、シランカップリング剤、チタネート系カップリング剤、アルミニウム系カップリング剤、界面活性剤等で予めその表面を処理してもよい。前記処理方法としては、処理剤を有機溶剤や水などに溶解させた後、無機粉末を添加攪拌し、溶媒を留去し、約 $50\sim 200^\circ C$ で2時間以上加熱処理するのがよい。また、前記処理剤は感光性組成物のペースト化時に添加してもよい。

【0026】本発明の感光性絶縁ペースト組成物中の有機成分と無機粉末との比率は、感光性絶縁ペースト組成

物の総和100重量部に対し、有機成分が10～35重量部、無機粉末が90～65重量部、好ましくは有機成分が15～30重量部、無機粉末が85～70重量部、さらに好ましくは有機成分が20～25重量部、無機粉末が80～75重量部の範囲がよい。有機成分が15重量部未満の場合には、光重合不足となり現像時に画像部が溶出し、画像形成ができず、有機成分が35重量部を超えると焼成後にパターン剥離が発生して好ましくない。

【0027】この感光性絶縁ペースト組成物は、溶剤に溶解又は分散させて調製されるが、使用する溶剤としては、無機粉末との親和性、有機成分の溶解性が良好で、感光性絶縁ペースト組成物に適度な粘性を付与することができ、乾燥されることによって容易に蒸発除去できるものであればとくに限定されない。かかる溶剤の具体例としては、ジエチルケトン、メチルブチルケトン、ジプロピルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類；*n*-ペンタノール、4-メチル-2-ペンタノール、シクロヘキサノール、ジアセトンアルコールなどのアルコール類；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテルなどのエーテル系アルコール類；酢酸-*n*-ブチル、酢酸アミルなどの飽和脂肪族モノカルボン酸アルキルエステル類；乳酸エチル、乳酸-*n*-ブチルなどの乳酸エステル類；メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチル-3-エトキシプロピオネート、2-メトキシブチルアセテート、3-メトキシブチルアセテート、4-メトキシブチルアセテート、2-メチル-3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、3-エチル-3-メトキシブチルアセテート、2-エトキシブチルアセテート、4-エトキシブチルアセテート、4-プロポキシブチルアセテート、2-メトキシペンチルアセテートなどのエーテル系エステル類などを例示することができ、これらは、単独でまたは2種以上を組み合わせで使用することができる。

【0028】上記溶剤の含有割合は、感光性絶縁ペースト組成物の粘度を好適な範囲に維持するため、有機成分と無機粉末の総和100重量部に対して、300重量部以下が好ましく、より好ましくは10～70重量部、25～35重量部が最も好ましい。

【0029】本発明の感光性絶縁ペースト組成物は、用途に応じて、液状のまま基板上に塗布するか、または基

板上にスクリーン印刷する方法で適用されるが、PDPの隔壁等、高精密化が要求される加工の場合には、前記感光性絶縁ペースト組成物で形成した感光性フィルムを使用するのがよい。これによりパターンの精度が一段と向上し、より高精密の隔壁等が作成できる。前記感光性フィルムは本発明の感光性ペースト組成物を支持フィルム上に乾燥膜厚が10～100 μ mとなるように塗布し、乾燥して作成されるが、使用する支持フィルムとしては例えば膜厚15～125 μ mのポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリ塩化ビニルなどの合成樹脂フィルムからなる可撓性フィルムが挙げられる。この支持フィルムには必要に応じて、転写が容易となるように離型処理してもよい。また、塗布に当たっては、アプリケーション、バーコーター、ワイヤーバーコーター、ロールコーター、カーテンフローコーターなどを用いるのがよい。特にロールコーターは膜厚の均一性に優れ、かつ厚さの厚い膜が効率よく形成できて好ましい。さらに、感光性フィルムの未使用時に感光性ペースト組成物を安定に保護するため保護フィルムを貼着するのがよい。この保護フィルムとしては、シリコンをコーティングまたは焼き付けした厚さ15～125 μ m程度のポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリエチレンフィルムなどが好適である。

【0030】次に、本発明の感光性絶縁ペースト組成物を用いた、パターンの形成方法を説明すると、基板上に塗布又は転写で形成した感光性絶縁ペースト組成物層に紫外線、エキシマレーザー、X線、電子線などの活性光線を、マスクを介して照射し画像露光し、次いでアルカリ現像液又は水を用いて現像処理を施し、未照射部を溶解除去して基板上にパターンを形成し、必要に応じて焼成する、またはマスクなしで感光性絶縁ペースト組成物層を全面露光し現像処理することなくパターンを形成し、それを必要に応じて焼成する方法等が挙げられる。より高精度のパターンを形成する場合には、感光性フィルムを用い、先ず感光性フィルムから保護フィルムを除き、基板に感光性絶縁ペースト組成物層を転写し、画像露光又は全面露光したのち、支持フィルムを除去し、画像露光した感光性絶縁ペースト組成物層は現像処理に供してパターンを形成し、全面露光した感光性絶縁ペースト組成物層は現像処理することなく硬化被膜を形成し、必要に応じて焼成するのがよい。前記基板としては、ガラス基板、該ガラス基板上にバス電極等の電極を設けた基板、セラミック基板などが挙げられる。また、感光性絶縁ペースト組成物層の転写においては、感光性絶縁ペースト組成物層を基板表面に重ね合わせ、ホットロールラミネーターなどにより熱圧着するのがよい。熱圧着は、基板の表面温度を80～140℃に加熱し、ロール圧1～5kg/cm²、移動速度0.1～10.0m/分の範囲で行うのがよい。前記基板は予熱されていても

よく、予熱温度としては例えば40～100℃の範囲が選択される。さらに、露光で使用される放射線照射装置としては、フォトリソグラフィ法で一般的に使用されている紫外線照射装置、半導体および液晶表示装置を製造する際に使用されている露光装置などが使用できる。

【0031】上記現像処理に用いられるアルカリ現像液のアルカリ成分としては、リチウム、ナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属の水酸化物、炭酸塩、重炭酸塩、リン酸塩、ピロリン酸塩、ベンジルアミン、ブチルアミンなどの第1級アミン、ジメチルアミン、ジベンジルアミン、ジエタノールアミンなどの第2級アミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリエタノールアミンなどの第3級アミン、モロホリン、ピペラジン、ピリジンなどの環状アミン、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンなどのポリアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルベンジルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルフェニルベンジルアンモニウムヒドロキシドなどのアンモニウムヒドロキシド類、トリメチルスルホニウムヒドロキシド類、トリメチルスルホニウムヒドロキシド、ジエチルメチルスルホニウムヒドロキシド、ジメチルベンジルスルホニウムヒドロキシドなどのスルホニウムヒドロキシド類、コリン、ケイ酸塩含有緩衝液などが挙げられる。また、現像処理においては、感光性絶縁ペースト組成物の特性に応じて、現像液の種類・組成・濃度、現像時間、現像温度、現像方法（例えば浸漬法、揺動法、シャワー法、スプレー法、パドル法）、現像装置などを適宜選択するのがよい。

【0032】上記焼成に使用される温度としては、感光性絶縁ペースト組成物中の有機物質が焼失される温度であればよく、例えば400～600℃、10～90分間の焼成が選択できる。

【0033】本発明の感光性絶縁ペースト組成物は、膜厚の多層回路、プラズマディスプレイ、プラズマアドレス液晶ディスプレイなどの各種のディスプレイを作成する材料として用いられるが、特に高精密化が要求されるPDPの隔壁等、さらに詳しくはPDPの誘電体の作成に好適に使用できる。

【0034】

【発明の実施の形態】次に本発明の実施例について述べるがこれによって本発明はなんら限定されるものではない。

【0035】

【実施例1】

（感光性絶縁ペースト組成物の調製）水溶性セルロース誘導体としてヒドロキシプロピルセルロース22重量部、ヒドロキシ基を有するアクリル樹脂としてスチレン/ヒドロキシエチルメタクリレート=55/45（重量%）共重合体（ $M_w=40000$ ）14重量部、光重合性単量体として2-メタクリロイロキシエチル-2-ヒ

ドロキシプロピルフタレート（商品名HO-MPP、共栄社化学（株）製）60重量部、光重合開始剤として2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン（商品名IR-651、チバガイギー社製）0.9重量部、可塑剤として酒石酸ブチル3.9重量部、紫外線吸収剤としてアゾ染料（商品名染料SS、ダイトーケミックス社製）0.1重量部及び溶剤として3-メトキシ-3-メチルブタノール100重量部をかきまぜ機で3時間混合して有機成分液を調製した。次いで、この有機成分液（固形分50%）40重量部と無機粉末としてガラスフリット80重量部と混練することで感光性絶縁ペースト組成物を調製した。

【0036】（感光性絶縁ペースト組成物の評価）次いで、上記調製した絶縁ペースト組成物をガラス基板上に、乾燥後の膜厚が40 μm になるように塗布したのち、試験角パターンマスクを介して、超高圧水銀灯により400mJ/cm²の照射量で紫外線露光を行った。続いて液温30℃の水を用いて3.0kg/cm²の噴射圧で、30秒間のスプレー現像を行いパターンを形成した。得られたパターンについて密着性を評価したところ、残った最小線幅は60 μm であった。

【0037】また、パターンの焼成後の形状安定性を評価するため、上記の方法でマスク線幅200 μm のパターンを作成し、昇温スピード10℃/minで加熱させ、520℃で30分間保持する焼成処理を行ったところ、良好な焼成パターンが維持されていた。

【0038】実施例2

（感光性絶縁ペースト組成物の調製）水溶性セルロース誘導体としてヒドロキシプロピルセルロース22重量部、ヒドロキシ基を有するアクリル樹脂としてスチレン/ヒドロキシエチルメタクリレート=55/45（重量%）共重合体（ $M_w=40000$ ）14重量部、光重合性単量体として2-メタクリロイロキシエチル-2-ヒドロキシプロピルフタレート（商品名HO-MPP、共栄社化学（株）製）63重量部、光重合開始剤として2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン（商品名IR-651、チバガイギー社製）0.9重量部、紫外線吸収剤としてアゾ染料（商品名染料SS、ダイトーケミックス社製）0.1重量部及び溶剤として3-メトキシ-3-メチルブタノール100重量部をかきまぜ機で3時間混合して有機成分液を調製した。次いでこの有機成分液50重量部と無機粉末としてガラスフリット75重量部を混練して感光性絶縁ペースト組成物を得た。

【0039】（感光性フィルムの製造）上記感光性絶縁ペースト組成物をポリエチレンテレフタレートからなる支持フィルム上にリップコーターを用いて塗布し、塗膜を100℃で6分間乾燥して溶剤を完全に除去し、厚さ40 μm の感光性絶縁ペースト組成物層を形成した。この組成物層上に25 μm 厚のポリエチレンフィルムを張

り合わせ感光性フィルムを製造した。

【0040】(感光性フィルムの評価) 得られた感光性フィルムのポリエチレンフィルムを剥がしながら、予め80℃に加熱したガラス基板にホットロールラミネーターにより105℃で感光性絶縁ペースト組成物層を転写ラミネートした。その時のエア圧力は3 kg/cm²、ラミネート速度は1.0 m/minであった。転写された感光性絶縁ペースト組成物層の上に試験角パターンマスクを介して、超高圧水銀灯により400 mJ/cm²の照射量で紫外線露光を行った。続いて支持フィルムのポリエチレンテレフタレートを剥離したところ、剥離痕がなかった。得られた露光パターンの未露光部分を液温30℃の水を用いて3 kg/cm²の噴射圧で、30秒間のスプレー現像を行いパターンを形成した。得られたパターンについてガラス基板との密着性を評価したところ、残った最小線幅は60 μmであった。

【0041】また、パターンの焼成後の形状安定性を評価するため、上記の方法でパターンを形成し、昇温スピード10℃/minで加熱させ580℃で30分間保持する焼成処理を行ったところ、良好な焼成パターンが得られた。

【0042】比較例1

実施例2において、有機成分液10重量部と無機粉末としてガラスフリット95重量部を混練して感光性絶縁ペースト組成物を調製した以外は、実施例2と同様にし、感光性フィルムを作成し、その評価を行ったところ、支持フィルムのポリエチレンテレフタレートを剥離した際に、感光性絶縁ペースト組成物層がガラス基板より剥離した。

【0043】比較例2

実施例2において、有機成分液80重量部と無機粉末としてガラスフリット60重量部を混練して感光性絶縁ペースト組成物を調製した以外は、実施例2と同様にし、感光性フィルムを作成し、その評価を行ったところ、焼成パターンのエッジ部分に剥離が見られた。

【0044】

【発明の効果】本発明の感光性絶縁ペースト組成物は、水又はアルカリ現像液で高精度のパターンに現像できる上に、感度がよく膜厚の絶縁パターンも精度よく作成できる。この感光性絶縁ペースト組成物を用いることで高精細化が要求されるPDPが低コストで製造でき、その工業的価値は高いものがある。

フロントページの続き

(72)発明者 節田 斉
神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東
京応化工業株式会社内

(72)発明者 帯谷 洋之
神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東
京応化工業株式会社内

Fターム(参考) 2H025 AA04 AA20 AB11 AB14 AB17
AD01 BC13 BC42 CA00 CB04
CB14 CB45 CC20 FA17